

18 MAR 2004

WIPO

PCT

日 本 国 特 許 庁  
JAPAN PATENT OFFICE

PCT/JP2004/001014

PCT/JP04/1014

02. 2. 2004

別紙添付の書類に記載されている事項は下記の出願書類に記載されている事項と同一であることを証明する。

This is to certify that the annexed is a true copy of the following application as filed with this Office.

出 願 年 月 日            2 0 0 3 年   2 月 1 3 日  
Date of Application:

出 願 番 号            特 願 2 0 0 3 - 0 3 4 7 3 7  
Application Number:  
[ST. 10/C]:            [ J P 2 0 0 3 - 0 3 4 7 3 7 ]

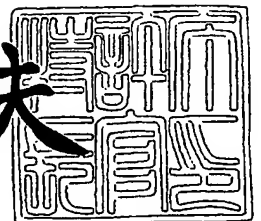
出      願      人  
Applicant(s):            三洋電機株式会社  
                             佐賀三洋工業株式会社

**PRIORITY DOCUMENT**  
SUBMITTED OR TRANSMITTED IN  
COMPLIANCE WITH  
RULE 17.1(a) OR (b)

2 0 0 4 年   3 月   5 日

特許庁長官  
Commissioner,  
Japan Patent Office

今 井 康 夫



出証番号   出証特 2 0 0 4 - 3 0 1 6 9 0 4

【書類名】 特許願

【整理番号】 YSW1020010

【提出日】 平成15年 2月13日

【あて先】 特許庁長官 殿

【国際特許分類】 H01G 9/02

【発明者】

    【住所又は居所】 佐賀県杵島郡大町町大字福母 2 1 7 番地 佐賀三洋工業株式会社内

    【氏名】 吉満 聡

【発明者】

    【住所又は居所】 佐賀県杵島郡大町町大字福母 2 1 7 番地 佐賀三洋工業株式会社内

    【氏名】 藤本 和雅

【特許出願人】

    【識別番号】 000001889

    【氏名又は名称】 三洋電機株式会社

【特許出願人】

    【識別番号】 000171768

    【氏名又は名称】 佐賀三洋工業株式会社

【代理人】

    【識別番号】 100066728

    【弁理士】

    【氏名又は名称】 丸山 敏之

    【電話番号】 06-6951-2546

【選任した代理人】

    【識別番号】 100100099

    【弁理士】

    【氏名又は名称】 宮野 孝雄

    【電話番号】 06-6951-2546

【選任した代理人】

【識別番号】 100111017

【弁理士】

【氏名又は名称】 北住 公一

【電話番号】 06-6951-2546

【選任した代理人】

【識別番号】 100119596

【弁理士】

【氏名又は名称】 長塚 俊也

【電話番号】 06-6951-2546

【手数料の表示】

【予納台帳番号】 006286

【納付金額】 21,000円

【提出物件の目録】

【物件名】 明細書 1

【物件名】 図面 1

【物件名】 要約書 1

【プルーフの要否】 要

【書類名】 明細書

【発明の名称】 固体電解コンデンサの製造方法

【特許請求の範囲】

【請求項 1】 陽極側に誘電体酸化被膜を形成するとともに、内部に導電性高分子層が形成されたコンデンサ素子(2)を具える固体電解コンデンサの製造方法であって、

アルコキシベンゼンスルホン酸金属塩、又はアルキルスルホン酸金属塩を酸化剤として、導電性高分子材料とともに溶媒に混合する工程と、

該混合溶媒内に、コンデンサ素子(2)を浸漬し、熱重合反応により、コンデンサ素子(2)内に導電性高分子層を形成する工程を具えた固体電解コンデンサの製造方法。

【請求項 2】 金属塩を構成する遷移金属は、第二鉄、第三鉄、銅、クロム、セリウム、マンガン、亜鉛の何れかである請求項 1 に記載の固体電解コンデンサの製造方法。

【請求項 3】 酸化剤として、アルコキシベンゼンスルホン酸金属塩又はアルキルスルホン酸金属塩から夫々 1 種以上を選択し、2 種以上を混合した金属塩を使用する請求項 1 又は 2 に記載の固体電解コンデンサの製造方法。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】

本発明は、陽極箔と陰極箔を巻き取った固体電解コンデンサの製造方法に関する。

【0002】

【従来の技術】

図 2 は、従来の固体電解コンデンサ(1)の断面正面図であり、図 1 は、従来のコンデンサ素子(2)の斜視図である(例えば、特許文献 1 参照)。

これは、上面が開口したアルミニウム製のケース(3)内に、コンデンサ素子(2)を収納して、ゴム製のパッキング(30)にてケース(3)の開口を封止している。ケース(3)の上端部をカールしてパッキング(30)を固定し、ケース(3)の上面

には、プラスチック製の座板(31)が取り付けられている。コンデンサ素子(2)から延びたリード線(21)(21)はパッキング(30)及び座板(31)を貫通した後、横向きに折曲されている。

コンデンサ素子(2)は、図1に示すように、誘電体酸化被膜を形成したアルミニウム箔である陽極箔(4)と、アルミニウム箔である陰極箔(5)とを、紙等の絶縁体であるセパレータ(6)を介してロール状に巻回して構成される。コンデンサ素子(2)の内部には、導電性高分子層が形成されている。陽極箔(4)と陰極箔(5)からは一对のリードタブ(25)(25)が引き出され、該リードタブ(25)(25)から前記リード線(21)(21)が延びている。

#### 【0003】

コンデンサ素子(2)内に、導電性高分子層を形成する手順を以下に示す。先ず、チオフェンである高分子材料を、エチルアルコールであるアルコール溶媒に溶かすとともに、金属塩等の酸化剤を加え、コンデンサ素子(2)を溶媒内に浸漬する。室温ー約300℃にて熱重合反応を起こさせ、コンデンサ素子(2)内に導電性高分子層を生成する。

該高分子が導電性を持つのは、酸化剤の陰イオンが高分子構造内にドーパントとして取り込まれ、正孔が形成されるためである。尚、ポリチオフェンを導電性高分子として用いる固体電解コンデンサは、周知であるが(例えば、特許文献2参照)、高分子材料として、ピロール、アニリンを用いてもよい。また、ポリエチレンジオキシチオフェンを電解質とし、酸化剤にp-トルエンスルホン酸第三鉄を用いたものも知られている(例えば、特許文献3参照)。ポリエチレンジオキシチオフェンの重合反応速度が緩やかであるから、均一な導電性高分子から成る電解質層がコンデンサ素子(2)内に形成される。

#### 【0004】

##### 【特許文献1】

特公平4-19695号(第2図)

#### 【0005】

##### 【特許文献2】

特開平2-15611号(明細書第1頁)

## 【0006】

## 【特許文献3】

特開平9-293639号(明細書『0032』)

## 【0007】

## 【発明が解決しようとする課題】

斯種コンデンサにあっては、市場からESR(等価直列抵抗)を低くすることが求められている。ポリエチレンジオキシチオフエンを電解質としたコンデンサは、従来用いられてきたものではあるが、市場の要求を満たすESR特性が得られるものではない。また、コンデンサ(1)の静電容量及び寿命試験に於けるバラ付きが大きい故に、コンデンサ素子(2)内部で電解質が十分緻密且つ均一に形成されていないことが考えられる。

本発明の目的は、よりESRの低いコンデンサを提供することにある。

## 【0008】

## 【課題を解決する為の手段】

固体電解コンデンサの製造方法は、アルコキシベンゼンスルホン酸、又はアルキルスルホン酸金属塩を酸化剤として、導電性高分子材料とともに溶媒に混合する工程と、該混合溶媒内に、コンデンサ素子(2)を浸漬し、熱重合反応により、コンデンサ素子(2)内に導電性高分子層を形成する工程を具えている。

## 【0009】

## 【作用及び効果】

本例にあっては、酸化剤として、アルコキシベンゼンスルホン酸、又はアルキルスルホン酸金属塩を用いており、これにより、静電容量を低下させることなく、ESRを改善することができた。

この改善された理由として、以下のことが考えられる。トルエンスルホン酸のような芳香族スルホン酸金属塩のみを酸化剤として用いるよりも、アルコキシベンゼンスルホン酸金属塩、又はアルキルスルホン酸金属塩を用いることにより、酸化剤溶液の酸性度が高くなる。この結果、酸化剤の陰イオンが高分子構造内にドーパントとして取り込まれ易くなって、導電性高分子の重合効率が高くなり、コンデンサ素子(2)内の導電性高分子の充填率が上昇したことが考えられる。従

って、コンデンサ素子(2)内部で電解質が十分緻密且つ均一に形成されていると推測される。

#### 【0010】

##### 【発明の実施の形態】

以下、本発明の一例を図を用いて詳述する。

固体電解コンデンサ(1)の全体形状は、図2に示す従来品と同様である。コンデンサ素子(2)は、図3に示すように、化成被膜を形成したアルミニウム箔である陽極箔(4)と、アルミニウム箔である陰極箔(5)を、絶縁体であるセパレータ(6)を介してロール状に巻回し、テープ(26)で止めて構成される。コンデンサ素子(2)の内部に導電性高分子層が形成されている。導電性高分子には、ポリチオフェン、ポリピロール、ポリアニリン等があるが、本例ではチオフェン系高分子を例示する。コンデンサ素子(2)からは一対のリード線(21)(21)が延びている。

#### 【0011】

固体電解コンデンサ(1)は、以下の手順で形成される。陽極箔(4)は、アルミニウム製シートから切り出されて作成されるので、陽極箔(4)の端面には、誘電体酸化被膜が形成されていない。従って、先ず、コンデンサ素子(2)の切り口化成を行って、陽極箔(4)の端面に誘電体酸化被膜を形成する。この後、巻取り素子(20)を280℃で熱処理して、誘電体酸化被膜の特性を安定させる。

次に、希釈剤としてエチルアルコールを含む3, 4-エチレンジオキシチオフェン及び酸化剤となる金属塩の混合溶液に、コンデンサ素子(2)を浸漬する。

室温〜約300℃にて熱重合反応を起こさせて、コンデンサ素子(2)内に導電性高分子層を形成し、コンデンサ素子(2)が完成する。コンデンサ素子(2)を前記ケース(3)に封入して、固体電解コンデンサ(1)が完成する。

#### 【0012】

本例にあつては、酸化剤として、アルコキシ( $C_nH_{2n+1}O-$ )ベンゼンスルホン酸、又はアルキル( $C_nH_{2n+1}-$ )スルホン酸金属塩を用いたことに特徴がある。アルコキシベンゼンスルホン酸としては、メトキシベンゼンスルホン酸、アルキルスルホン酸としては、メタンスルホン酸を使用した。

出願人は、従来例及び実施例1、2、3として、酸化剤を違って、コンデンサ

素子(2)を20ケずつ作成した。従来例及び実施例1、2、3にて用いた酸化剤を表1に示す。



【表 1】

	酸化剤の酸の種類	金属
従来例	$\text{CH}_3 - \text{C}_6\text{H}_4 - \text{SO}_3\text{H}$ <p>(p-トルエンスルホン酸)</p>	第二鉄
実施例 1	$\text{CH}_3\text{O} - \text{C}_6\text{H}_4 - \text{SO}_3\text{H}$ <p>(メトキシベンゼンスルホン酸)</p>	
実施例 2	$\begin{array}{c} \text{CH}_3 - \text{SO}_3\text{H} \\ + \\ \text{CH}_3 - \text{C}_6\text{H}_4 - \text{SO}_3\text{H} \end{array}$ <p>(p-トルエンスルホン酸とメタンスルホン酸)</p>	
実施例 3	$\begin{array}{c} \text{CH}_3 - \text{SO}_3\text{H} \\ + \\ \text{CH}_3\text{O} - \text{C}_6\text{H}_4 - \text{SO}_3\text{H} \end{array}$ <p>(メトキシベンゼンスルホン酸とメタンスルホン酸)</p>	

【0013】

表1にて、従来例としてp-トルエンスルホン酸第二鉄を酸化剤として、コンデンサ素子(2)を作成した。次に、実施例1としてメトキシベンゼンスルホン酸第二鉄のみを酸化剤として、コンデンサ素子(2)を作成した。実施例2として、p-トルエンスルホン酸第二鉄とメタンスルホン酸第二鉄の混合物を酸化剤として、コンデンサ素子(2)を作成した。実施例3として、メトキシベンゼンスルホン酸第二鉄にメタンスルホン酸第二鉄の混合物を酸化剤として、コンデンサ素子(2)を作成した。各種のコンデンサ素子(2)をケース(3)に入れて封口し、固体電解コンデンサ(1)を作成した。尚、溶媒は何れもエチルアルコールであり、導電性高分子は、3,4-エチレンジオキシチオフエンである。

コンデンサ(1)は、何れも定格電圧4Vで、静電容量150 $\mu$ F、ケース(3)の外形寸法が直径6.3mmで高さ6.0mmのコンデンサである。

#### 【0014】

実施例及び従来例のコンデンサに120Hzの交流定格電圧を印加して、静電容量(Cap、単位： $\mu$ F)を測定し、100kHzの交流定格電圧を印加して、等価直列抵抗(ESR、単位： $m\Omega$ )を測定した。測定結果を表2に示す。電気的特性値は、20ヶの平均値である。

【表2】

	Cap	ESR
従来例	150	20
実施例1	152	15
実施例2	150	16
実施例3	151	15

## 【0015】

上記の表1から、本例の方法にて、コンデンサ素子(2)を製作すると、静電容量を低下させることなく、ESRを改善することができた。

この改善された理由として、以下のことが考えられる。トルエンスルホン酸のような芳香族スルホン酸金属塩のみを酸化剤として用いるよりも、メトキシベンゼンスルホン酸のようなアルコキシベンゼンスルホン酸金属塩、又はメタンスルホン酸のようなアルキルスルホン酸金属塩と芳香族スルホン酸金属塩の混合物を用いることにより、酸化剤溶液の酸性度が高くなる。この結果、酸化剤の陰イオンが高分子構造内にドーパントとして取り込まれ易くなって、導電性高分子の重合効率が高くなり、コンデンサ素子(2)内の導電性高分子の充填率が上昇したことが考えられる。

尚、アルコキシベンゼンスルホン酸には、メトキシベンゼンスルホン酸のみならず、エトキシベンゼンスルホン酸、ブトキシベンゼンスルホン酸がある。また、アルキルスルホン酸には、メタンスルホン酸のみならず、エタンスルホン酸、プロパンスルホン酸、ブタンスルホン酸がある。一般に分子量の大きな酸を用いてコンデンサ素子(2)を形成すると、耐熱性、熱安定性が向上し、特性が安定する傾向にある。

また、金属塩を構成する遷移金属には、第二鉄のみならず、第三鉄、銅、クロム、セリウム、マンガン、亜鉛がある。

## 【0016】

上記実施例の説明は、本発明を説明するためのものであって、特許請求の範囲に記載の発明を限定し、或は範囲を減縮する様に解すべきではない。又、本発明の各部構成は上記実施例に限らず、特許請求の範囲に記載の技術的範囲内で種々の変形が可能であることは勿論である。

例えば、本例ではコンデンサ素子(2)を陽極箔(4)と陰極箔(5)を巻き取って構成したが、コンデンサ素子(2)を弁金属の焼結体又は板材の積層構造から構成してもよい。ここで、弁金属とは表面に酸化被膜を形成する金属であり、アルミニウム、タンタル、ニオブ等が該当する。また、ケース(3)の上面開口は、エポキシ樹脂で塞いでも構わない。更に、コンデンサの形状は、ラジアルリードタイ

プでもよい。

【図面の簡単な説明】

【図 1】

従来のコンデンサ素子の斜視図である。

【図 2】

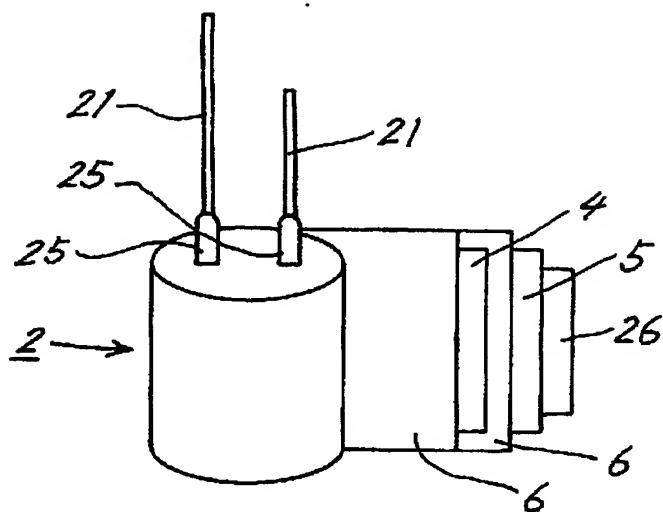
従来の固体電解コンデンサの断面正面図である。

【符号の説明】

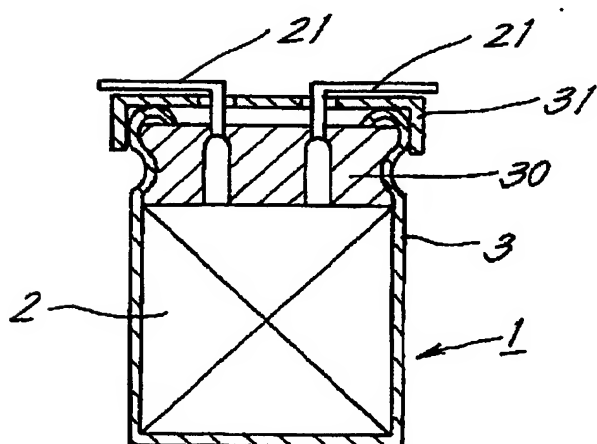
- (2) コンデンサ素子
- (4) 陽極箔
- (5) 陰極箔
- (6) セパレータ

【書類名】 図面

【図 1】



【図 2】



【書類名】 要約書

【要約】

【課題】 より ESR の低いコンデンサを提供する。

【解決手段】 固体電解コンデンサの製造方法は、アルコキシベンゼンスルホン酸金属塩、又はアルキルスルホン酸金属塩を酸化剤として、導電性高分子とともに溶媒に混合する工程と、該混合溶媒内に、コンデンサ素子2を浸漬し、熱重合反応により、コンデンサ素子2内に導電性高分子層を形成する工程を具えている。

特願 2003-034737

出願人履歴情報

識別番号

[000001889]

1. 変更年月日

1993年10月20日

[変更理由]

住所変更

住所

大阪府守口市京阪本通2丁目5番5号

氏名

三洋電機株式会社

特願 2003-034737

出願人履歴情報

識別番号

[000171768]

1. 変更年月日

1990年 8月27日

[変更理由]

新規登録

住 所

佐賀県杵島郡大町町大字福母217番地

氏 名

佐賀三洋工業株式会社